

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-230322

(43)Date of publication of application : 07.09.1993

(51)Int.Cl.

C08L 53/02
C08L 33/10
// (C08L 53/02
C08L 33:10
C08L101:00)

(21)Application number : 04-029422

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 17.02.1992

(72)Inventor : TOUZAKI EIZOU

(54) HYDROGENATED BLOCK COPOLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject composition good in the flexibility, moldability and scratch resistance by compounding a block copolymer hydrogenated product, a methacrylic resin and a copolymer compatible therewith.

CONSTITUTION: The objective hydrogenated block copolymer composition excellent in the moldability and scratch resistance comprises 100 pts.wt. of a resin composition and 0.1-20 pts.wt. of a copolymer (e.g. an olefin-methyl methacrylate copolymer) having units compatible with a methacrylic resin and a hydrogenated block copolymer, respectively, the resin composition comprising 90-20wt.% of the hydrogenated block copolymer and 80-10wt.% of the methacrylic resin, and the hydrogenated block copolymer being obtained by hydrogenating a block copolymer represented by the formula A-(B-A) ($1 \leq n \leq 5$) comprising a terminal polymer block A consisting mainly of at least two vinylic aromatic compounds (e.g. styrene) and an intermediate polymer B consisting mainly of at least one conjugated diene compound (e.g. butadiene).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-230322

(43)公開日 平成5年(1993)9月7日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 53/02	L L Y	7142-4 J		
33/10	L J B	7921-4 J		
// (C 0 8 L 53/02				
33:10				
101:00)				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-29422

(22)出願日 平成4年(1992)2月17日

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72)発明者 東崎 栄造

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住

友ベークライト株式会社内

(54)【発明の名称】 水添ブロック共重合体組成物

(57)【要約】

【構成】 少なくとも2個のビニル芳香族化合物を主体とする末端重合体ブロックAと、少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする中間重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体及びメタクリル系樹脂からなる樹脂組成物に対して、メタクリル樹脂と水添ブロック共重合体にそれぞれ相溶性を示す単位を有する共重合体を添加してなる水添ブロック共重合体組成物。

【効果】 水添ブロック共重合体とメタクリル系樹脂の相溶性が顕著に改善され、両者の長所を合わせ持つ柔軟性に富み、成形加工性及び耐スクラッチ性に優れる新規でバランスのとれた材料である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2個のビニル芳香族化合物を主体とする末端重合体ブロックAと、少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする中間重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体90～20重量%及びメタクリル系樹脂80～10重量%からなる樹脂組成物100重量部に対して、メタクリル樹脂と水添ブロック共重合体にそれぞれ相溶性を示す単位を有する共重合体を0.1～20重量部添加することを特徴とする水添ブロック共重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水添ブロック共重合体及びメタクリル系樹脂を主成分とし、メタクリル樹脂と水添ブロック共重合体にそれぞれ相溶性を示す単位を有する共重合体を所定量添加することにより双方の相溶性の改善が図られ、柔軟性に富み、耐スクラッチ性、機械的強度及び成形加工性に優れた、各種成形物の素材として利用できる水添ブロック共重合体組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年ゴムの軟質材料であり加硫工程を必要とせず、熱可塑性樹脂と同様な成形加工性を有する熱可塑性エラストマー（以下TPEと略称）が自動車部品、家電部品、電線被覆、履き物、オモチャ、雑貨等の分野で注目されている。しかしながらTPEはゴムとしての広い用途分野の1つである加硫ゴムの用途において品質面で加硫ゴムの水準には達しておらず従って加硫ゴム分野への利用は限定されている。これらのTPEの代表的な物の1つにスチレン・ブタジエンブロックポリマーやスチレン・イソプレンブロックポリマーがある。これらのTPEは柔軟性に富み、常温では良好なゴム弾性を有する。又成形加工性、特に射出成形性に優れている特徴を有するが、ポリマー内のポリブタジエンブロック或いはポリイソプレンブロックに二重結合を有しているため、耐熱老化性（熱安定性）及び耐候性に問題がある。スチレンと共役ジエンのブロック共重合体の分子内二重結合を水素添加する事によって熱安定性及び耐候性の向上したエラストマーを得る事が出来る。しかしながらこの水素添加物は高温時のゴム弾性が不十分で加熱加圧変形が大きい、耐スクラッチ性が悪いという欠点を有し、加硫ゴムの用途に用いるにはまだ問題があった。

【0003】一方、メタクリル系樹脂は優れた透明性、耐候性、表面光沢及び耐スクラッチ性を有するが、耐衝撃性が悪いという欠点を有している。一般に耐スクラッチ性、耐衝撃性、成形性等の諸特性がいずれも良好な樹脂組成物は単一の樹脂から得ることは困難であるため、各々の欠点を補う事が可能な二種以上の樹脂を組み合わせるポリマーアロイという手法が用いられている。しか

しながら通常各樹脂間の相溶性は悪く、単に混ぜ合わせただけでは非相溶ミクロ相分離構造をとることが出来ないため各樹脂の長所を合わせ持つような熱可塑性樹脂を得ることは困難である。相溶性の改善を図る方法としては、組み合わせる樹脂のいずれにも親和性を有する相溶化剤を添加する方法が一般に行われているが、メタクリル系樹脂とスチレン系水添ブロック共重合体の場合は好適な相溶化剤は無く改善効果は不十分であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明では水添ブロック共重合体とメタクリル系樹脂のいずれにも親和性を有する相溶化剤を得べく鋭意検討した結果、メタクリル樹脂と水添ブロック共重合体にそれぞれ相溶性を示す単位を有する共重合体が、水添ブロック共重合体とメタクリル系樹脂との相溶性を著しく改善し、柔軟性に富み、耐スクラッチ性、機械的強度及び成形加工性良好な材料が得られる事を見だし、本発明を完成するに至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、少なくとも2個のビニル芳香族化合物を主体とする末端重合体ブロックAと、少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする中間重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体90～20重量%及びメタクリル系樹脂80～10重量%からなる樹脂組成物100重量部に対して、メタクリル樹脂と水添ブロック共重合体にそれぞれ相溶性を示す単位を有する共重合体を0.1～20重量部添加することを特徴とする水添ブロック共重合体組成物に関するものである。

【0006】本発明で用いられる水添ブロック共重合体は、少なくとも2個のビニル芳香族化合物を主体とする末端重合体ブロックAと、少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする中間重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を水素添加して得られるものであり、下記一般式で示される構造を有するビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加されたものである。



この水添ブロック共重合体は、ビニル芳香族化合物を5～60重量%、好ましくは10～50重量%含み、さらにブロック構造について言及すると、ビニル芳香族化合物を主体とする末端重合体Aが、ビニル芳香族化合物重合体ブロックまたは、ビニル芳香族化合物を50重量%を越え好ましくは70重量%以上含有するビニル芳香族化合物と水素添加された共役ジエン化合物との共重合体ブロックの構造を有しており、そしてさらに、水素添加された共役ジエン化合物を主体とする中間重合体ブロックBが、水素添加された共役ジエン化合物重合体ブロック、または水素添加された共役ジエン化合物を50重量%を越え好ましくは70重量%以上含有する水素添加さ

れた共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物との共重合体ブロックの構造を有するものである。また、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック及び水素添加された共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックがそれぞれ2個以上ある場合は、各重合体ブロックはそれぞれが同一構造でもよく、異なる構造であっても良い。

【0007】水添ブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-第3ブチルスチレン等のうちから1種または2種以上が選択でき、中でもスチレンが好ましい。また水素添加された共役ジエン化合物を構成する水添前の共役ジエン化合物としては、例えばブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等のうちから1種または2種以上が選ばれ、中でもブタジエン、イソプレン及びこれらの組み合わせが好ましい。また、本発明で用いる水添ブロック共重合体の数平均分子量(M_n)は5000~100000、好ましくは10000~80000、更に好ましくは30000~50000の範囲であり、分子量分布 M_w/M_n は10以下である(M_w :重量平均分子量)。さらに水添ブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状或いはこれらの任意の組み合わせのいずれであっても良い。

【0008】本発明で用いるメタクリル系樹脂は特に限定するものではなく市販されているものであり、例えば、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)及びスチレン等との共重合によって得られる共重合メタクリル樹脂が挙げられる。これらは、単独或いは二種以上組み合わせで用いられる。

【0009】本発明において、水添ブロック共重合体(1)とメタクリル系樹脂(2)は、(1):(2)=90:10~20:80(重量%)の範囲で配合される。メタクリル系樹脂の配合量が10重量%を下回ると、耐スクラッチ性、耐薬品性の改善効果が不十分となり、また、水添ブロック共重合体の配合量が20重量%を下回ると、柔軟性、成形加工性の改善効果が不十分となる。

【0010】本発明で用いるメタクリル樹脂と水添ブロック共重合体にそれぞれ相溶性を示す単位を有する共重合体としては、オレフィン-メチルアクリレート共重合体、ポリスチレン-ポリメチルメタクリレートグラフト重合体、ポリオレフィン-ポリメチルメタクリレートグラフト重合体及びスチレン-メチルメタクリレート共重合体等が挙げられる。ここで用いられるスチレン系モノマーとしては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-第3ブチルスチレン等のうちから1種または2種以上が選択でき、またオレフィン系モノマーとしては、エチレン、プロピレン、エチルアクリレート及び酢酸ビニル等のうちから1種または2種以上が

選択できる。更に、用途によってはグリシジルメタクリレート及び無水マレイン酸等の官能基を導入する事もできる。

【0011】水添ブロック共重合体(1)とメタクリル系樹脂(2)とを所定の割合で配合した組成物100重量部に対し、メタクリル樹脂と水添ブロック共重合体にそれぞれ相溶性を示す単位を有する共重合体を0.1~20重量部配合し、二軸混練機等で混練する事により相溶性が良好な組成物を得る事が出来る。メタクリル樹脂と水添ブロック共重合体にそれぞれ相溶性を示す単位を有する共重合体の配合量が0.1重量部を下回ると、相溶性の改善効果が不十分となり、また、配合量が20重量部を上回る場合、諸特性が低下する。

【0012】このように本発明に用いられるメタクリル樹脂と水添ブロック共重合体にそれぞれ相溶性を示す単位を有する共重合体は、水添ブロック共重合体とメタクリル系樹脂との相溶性を顕著に改善し、耐熱性、機械的特性等の諸特性を顕著に向上させる効果を有しているが、その理由としては、上記共重合体が界面活性剤的な働きをする事により、水添ブロック共重合体とメタクリル系樹脂の相溶性を改善し、非相溶マイクロ相分離構造を取ることが可能になったためと考えられる。

【0013】また、更に柔軟性を必要とする場合、ゴム用軟化剤としてプロセスオイルまたはエクステンダーオイルと呼ばれる鉱物油を添加しても良い。本発明の組成物には、更に用途、目的に応じて他の配合剤、例えば、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、ワラストナイトの様な無機充填剤、或いはガラス繊維、カーボン繊維等の補強剤、難燃剤、難燃助剤、制電剤、安定剤、顔料、離型剤等を配合することができる。本発明の組成物を製造する方法としては、通常のゴム組成物の製造に用いられる一般的な全ての方法を採用出来る。基本的には機械的溶融混練方法であり、これ等には単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、各種ニーダー等が用いられる。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

《実施例1~10及び比較例1~3》表に示した配合割合のものを十分ドライブレンドした後、二軸混練機を用いて樹脂温220~230℃になるような条件で溶融混練し押し出しペレタイズ化した。このペレットをブラベンダーを用いて230℃で混練後、圧縮成形し試験片を作成した。これら試験片について硬度、引っ張り強度及び伸び、耐スクラッチ性の評価を行った。その評価結果も表に示す。

【0015】

【表1】

表 1

		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
配 合	水添ブロック共重合体*1	80	80	50	70	80	70	50
	メタクリル樹脂*2	20	20	50	30	20	30	50
	共重合体樹脂 A*3	2						
	共重合体樹脂 B*4		7			35		
	共重合体樹脂 C*5			18				
	共重合体樹脂 D*6				10			
物 性	硬度*7	72	75	82	75	73	78	86
	引張り強度(kg/cm ²)*8	230	250	320	280	190	210	270
	引張り伸び(%)*8	570	550	450	510	260	260	170
	耐スクラッチ性*9	○	○	○	○	×	×	×

【0016】

【表2】

表 2

		実施例					
		5	6	7	8	9	10
配 合	水添ブロック共重合体*1	80	80	50	70	80	20
	メタクリル樹脂*2	20	20	50	30	20	70
	共重合体樹脂 A*10	5					
	共重合体樹脂 B*11		10				
	共重合体樹脂 C*12			8			
	共重合体樹脂 D*13				15		
	共重合体樹脂 D*14					8	20
物 性	硬度*7	72	75	77	75	70	85
	引張り強度(kg/cm ²)*8	250	270	300	280	230	250
	引張り伸び(%)*8	570	550	550	560	600	540
	耐スクラッチ性*9	○	○	○	○	○	○

【0017】 *1: スチレン含量20wt%の水添ブロック共重合体

*2: ポリメチルメタクリレート

*3: ポリスチレン-ポリメチルメタクリレートグラフト共重合体

*4: ポリエチレン-ポリメチルメタクリレートグラフト共重合体

ト共重合体

*5: (エチレン-エチルアクリレート共重合体)-ポリメチルメタクリレートグラフト共重合体

*6: (エチレン-酢酸ビニル共重合体)-ポリメチルメタクリレートグラフト共重合体

*7: JIS K6301に準じて測定した(JIS

A)

* 8 : J I S K 6 3 0 1 に準じて測定した。

* 9 : 学振型摩擦試験機を用いて評価を行った。

条件 : 摩擦布 (カナキン3号布)

荷重 (500g)

摩擦回数 (100回)

評価方法としては J I S Z 8 7 4 1 に準じてテスト前後の光沢を測定し下記式に示す光沢残存率により評価した。

$$\text{光沢残存率 (\%)} = \left\{ \frac{\text{テスト後の光沢}}{\text{テスト前の光沢}} \right\} \times 100$$

表中 ○は光沢残存率85%以上

×は光沢残存率85%未満のものを示す。

* 10 : (スチレン-グリシジルメタクリレート共重合体) -ポリメチルメタクリレートグラフト共重合体

* 11 : (エチレン-グリシジルメタクリレート共重合

体) -ポリメチルメタクリレートグラフト共重合体

* 12 : (エチレン-エチルアクリレート-無水マレイン酸共重合体) -ポリメチルメタクリレートグラフト共重合体

* 13 : スチレン-メチルメタクリレート共重合体

* 14 : エチレン-グリシジルメタクリレート-メチルアクリレート共重合体

【0018】

【発明の効果】表から明らかなように、本発明の水添ブロック共重合体組成物は、メタクリル樹脂と水添ブロック共重合体にそれぞれ相溶性を示す単位を有する共重合体を添加する事により、水添ブロック共重合体とメタクリル系樹脂の相溶性が顕著に改善され、両者の長所を合わせ持つ柔軟性に富み、成形加工性及び耐スクラッチ性に優れる新規でバランスのとれた材料である。